

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-038509

(43)Date of publication of application : 08.02.2000

(51)Int.Cl.

C08L 83/04  
B05D 7/24  
C08J 9/26  
C08L 33/06  
C09D 5/25  
C09D 7/12  
C09D133/06  
C09D183/04

(21)Application number : 11-000748

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 05.01.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI MASAYUKI  
KUROSAWA TAKAHIKO  
GOTO KOHEI

(30)Priority

Priority number : 10135783    Priority date : 18.05.1998    Priority country : JP

**(54) COMPOSITION FOR FORMATION OF POROUS FILM, PRODUCTION OF COMPOSITION,  
PROCESS FOR FORMING POROUS FILM AND POROUS FILM**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for the formation of a porous film that is excellent in dielectric characteristics, adhesion, uniformity of film or the like and a process for forming the porous film by curing the composition.

**SOLUTION:** This composition for the formation of a porous film comprises (A) both or either one of a hydrolyzate of and a partial condensation product of the compound represented by the following formula (wherein R1 and R2, which may be the same or different, represent each independently a monovalent organic group; and (n) represents an integer of 0-2), (B) a metal chelate compound and (C) a polymer produced by polymerizing a monomer containing both or either one of an acrylate and a methacrylate.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) the hydrolyzate of a compound expressed with the following general formula (1) and its partial condensate, or either --  $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$  (1)

(You may differ, even if R1 and R2 are the same, and a univalent organic radical is shown, respectively, and n expresses the integer of 0-2.)

(B) The constituent for porous membrane formation characterized by containing the polymer which comes to carry out the polymerization of the monomer containing metal chelate compound

(C) acrylic ester and methacrylic ester, or either.

[Claim 2] (C) The constituent for porous membrane formation according to claim 1 characterized by the polymer which is a component having an alkoxy silyl radical.

[Claim 3] The compound,  $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$  which are expressed with the following general formula (1) under existence of the polymer which comes to carry out the polymerization of the monomer containing acrylic ester and methacrylic ester, or either, and has an alkoxy silyl radical (1)

(You may differ, even if R1 and R2 are the same, and a univalent organic radical is shown, respectively, and n expresses the integer of 0-2.) And the manufacture approach of the constituent for porous membrane formation characterized by making metal chelate compound react.

[Claim 4] The formation approach of the porous membrane characterized by applying a constituent according to claim 1 to a substrate, and heating it.

[Claim 5] Porous membrane which comes to harden a constituent according to claim 1.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the porous membrane which hardens the constituent for porous membrane formation and this constituent excellent in a dielectric constant property, adhesion, the homogeneity of a paint film, etc., and is obtained in more detail about the constituent for porous membrane formation.

---

[Translation done.]

English Translation of JP, 2000-038509, A

\* NOTICES \*

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
  2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
  3. The drawings and tables are not translated.
- 

[Prior Art]

As insulating film between the strata in semiconductor elements, silica ( $\text{SiO}_2$ ) membranes formed with a vacuum process such as CVD methods are overused conventionally. And in late years insulating film of application type to be based on a hydrolysis product of tetra Arco xylan as referred to as an SOG (SpinonGlass) membrane became use for the purpose of forming insulating film between the uniform strata. In addition, with high integrations such as semiconductor elements, insulating film between the strata of a low dielectric constant to be based on Japan Organo poly siloxane as referred to as organic SOG is developed. However, with further high integrations such as semiconductor elements, electrically insulative between superior conductors is required, it wanted to be done, and it depended, and insulating film materials between the strata of a low dielectric constant became demand.

[0003]

Thus, at Japanese Patent Laid-Open No. 6-181201 bulletin, an application type composition for insulating film formation of a low dielectric constant is disclosed as insulating film materials between the strata more. Water absorptivity is low, and there is an application type composition to suffer from for the purpose of providing insulating film of the semiconductor device which was able to be superior to crack characteristics resistance, number average molecular weight 500 that condensation polymerization can put the organic silicide that, at a minimum, at a minimum, one has the Arco Kishi basis in organometallic including one kind of element and a molecule chosen by titanium, zirconium, niobium and Ta in the constitution, and it is is an insulating film formation business application type composition to be based on Orry sesame - of the above. However, it was more than 3.0, and the dielectric constant of insulating film materials between the conventional organic system layer was insufficient for high integration.

[0004]

The object of the present invention is to provide a composition for many rigid membrane formation which a dielectric constant characteristic was improved, and was superior in balance such as coherencys as opposed to the groundwork, a formation method of the quality of many bores membrane where the composition was used as and a quality of many bores membrane. The present invention is explained in detail as follows.

[0005]

The present invention,

(A)

Hydrolysate of a compound presented in the following general formula (1) and the partial condensate or either  $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$  (1), (it is same, and it may be different, and  $R_1$  and  $R_2$  show organic group of 1 value respectively  $n$  presents 0-2 integers.)

(B) Metal chelate

(C)

A quality of many bores membrane provided by a quality of many bores membrane formation business composition, production method of the composition, production method of a membrane including what the composition is applied to a board, and is heated to characterized by a thing including a polymer ("an acrylic system polymer" is said as follows) it polymerizes in an acrylic ester and methacrylic acid ester or a monomer including either, and to become and the production method is provided.

[0006]

It is an ingredient (A)

An alkyl group, an aryl group, allyl group, the グリシジル basis can be nominated for organic group of 1 value in the general formula (1). Here, methyl radical, an ethyl group, a propyl group, butyl are nominated for an alkyl group, preferably it is carbon equation 1 to 5, and these alkyl groups may diverge with form of chain, even more particularly, hydrogen atoms may be substituted fluorine atoms for. Phenyl, naphthyl radical can be nominated for an aryl group in a general formula (1). In addition, it is preferable for  $n$  to use a thing of 1 or 2 in a general formula (1). As an operative example of alkyl Arco Kishi bletilla expressed in a general formula (1), it is a methyl trimethoxy bletilla, a methyl triethoxy bletilla, a methyl bird -n- propoxy bletilla, メチルトリイソプロポキシシラン, a methyl bird -n- butoxy bletilla, a methyl bird -sec- butoxy bletilla, a methyl bird -tert- butoxy bletilla, a methyl bird phenoxy bletilla, an ethyl bird methoxy bletilla, an ethyl bird ethoxy bletilla, an ethyl bird -n- propoxy bletilla, エチルトリイソプロポキシシラン, an ethyl bird -n- butoxy bletilla, an ethyl bird -sec- butoxy bletilla, an ethyl bird -tert- butoxy bletilla, an ethyl bird phenoxy bletilla, a n- propyl bird methoxy bletilla, a n- propyl bird ethoxy bletilla, a n- propyl bird -n- propoxy bletilla, n- プロピルトリイソプロポキシシラン, a n- propyl bird -n- butoxy bletilla, a n- propyl bird -sec- butoxy bletilla, a n- propyl bird -tert- butoxy bletilla, a n- propyl bird phenoxy bletilla, an isopropyl bird methoxy bletilla, an isopropyl bird ethoxy bletilla, an isopropyl bird -n- propoxy bletilla, イソプロピルトリイソプロポキシシラン, an isopropyl A tri-n- butoxy bletilla, an isopropyl bird -sec- butoxy bletilla, an isopropyl bird -tert- butoxy bletilla, an isopropyl bird phenoxy bletilla, a n- butyl trimethoxy bletilla, a n- butyl bird ethoxy bletilla, a n- butyl bird -n- propoxy bletilla, n- ブチルトリイソプロポキシシラン, a n- butyl bird -n- butoxy bletilla, a n- butyl bird -sec- butoxy bletilla, a n- butyl bird -tert- butoxy bletilla, a n- butyl bird phenoxy bletilla, a sec- butyl bird methoxy bletilla, sec- spots Louis Soto Rie Japanese crested ibis ti bletilla, a sec- butyl bird -n- propoxy bletilla, sec- ブチルトリイソプロポキシシラン, a sec- butyl bird -n- butoxy bletilla, a sec- butyl bird -sec- butoxy bletilla, a sec- butyl bird -tert- butoxy bletilla, a sec- butyl bird phenoxy bletilla, a tert- butyl bird methoxy bletilla, a tert- butyl bird ethoxy bletilla, a tert- ブチルト -n- propoxy bletilla, tert- ブチルトリイソプロポキシシラン, a tert- butyl bird -n- butoxy bletilla, a tert-

butyl bird -sec- butoxy bletilla,

tert- butyl tri-tert- butoxy bletilla, tert- butyl bird phenoxy bletilla, phenyl bird methoxy bletilla, phenyl bird ethoxy bletilla, phenyl bird -n- propoxy bletilla, フェニルトリイソプロポキシシラン, phenyl bird -n- butoxy bletilla, phenyl tri-sec- butoxy bletilla, phenyl bird -tert- butoxy bletilla, phenyl bird phenoxy bletilla, dimethyl dimethoxy bletilla, dimethyl diethoxy bletilla, dimethyl di-n-propoxy bletilla, ジメチルジイソプロポキシシラン, dimethyl di-n- butoxy bletilla, dimethyl di-sec- butoxy bletilla, dimethyl di-tert- butoxy bletilla, dimethyl diphenoxy bletilla, diethyl dimethoxy bletilla, diethyl diethoxy bletilla, diethyl di-n- propoxy bletilla, ジエチルジイソプロポキシシラン, diethyl di-n- butoxy bletilla, diethyl di-sec- butoxy bletilla, diethyl di-tert- butoxy bletilla, diethyl diphenoxy bletilla, di-n- propyl dimethoxy bletilla, di-n- propyl diethoxy bletilla, di-n- propyl di-n-propoxy bletilla, di-n- プロピルジイソプロポキシシラン,

Di-n- propyl di-n- butoxy bletilla, di-n- propyl di-sec- butoxy bletilla, di-n- propyl di-tert- butoxy bletilla, di-n- propyl diphenoxy bletilla, diisopropyl dimethoxy bletilla, diisopropyl diethoxy bletilla, diisopropyl di-n- propoxy bletilla, ジイソプロピルジイソプロポキシシラン, diisopropyl di-n- butoxy bletilla, diisopropyl di-sec- butoxy bletilla, diisopropyl di-tert- butoxy bletilla, diisopropyl diphenoxy bletilla, di-n- butyl dimethoxy bletilla, di-n- butyl diethoxy bletilla, di-n- butyl di-n- propoxy bletilla, di-n- ブチルジイソプロポキシシラン, di-n- butyl di-n- butoxy bletilla, di-n- butyl di-sec- butoxy bletilla, di-n- butyl di-tert- butoxy bletilla, di-n- butyl diphenoxy bletilla, di-sec- butyl dimethoxy bletilla, di-sec- butyl diethoxy bletilla, di-sec- butyl di-n- propoxy bletilla, di-sec- ブチルジイソプロポキシシラン, di-sec- butyl di-n- butoxy bletilla, di-sec- butyl di-sec- butoxy bletilla, di-sec

One kind or two kinds of above such as a di-sec- butyl di-tert- butoxy bletilla, a di-sec- butyl diphenoxy bletilla, a di-tert- butyl dimethoxy bletilla, a di-tert- butyl diethoxy bletilla, a di-tert- butyl di-n- propoxy bletilla, di-tert- ブチルジイソプロポキシシラン, a di-tert- butyl di-n- butoxy bletilla, a di-tert- butyl di-sec- butoxy bletilla, a di-tert- butyl di-tert- butoxy bletilla, a di-tert- butyl diphenoxy bletilla, a diphenyl dimethoxy bletilla, a diphenyl di-ethoxy bletilla, a diphenyl di-n-propoxy bletilla, ジフェニルジイソプロポキシシラン, a diphenyl di-n- butoxy bletilla, a diphenyl di-sec- butoxy bletilla, a diphenyl di-tert- butoxy bletilla, a diphenyl diphenoxy bletilla, a divinyl trimethoxy bletilla, a  $\gamma$  - Amino propyl trimethoxy bletilla, a  $\gamma$  - Amino propyl bird ethoxy bletilla,  $\gamma$  - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン,  $\gamma$  - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン, a  $\gamma$  - trifluoropropyl trimethoxy bletilla, a  $\gamma$  - bird fluoropropyl bird ethoxy bletilla is given.

[0007]

In a composition for membrane formation of the present invention, preferred at the point where it is particularly desirable to use alkyl bird Arco Kishi bletilla of  $n = 1$  among compounds presented in the general formula (1), and, even more particularly, it is desirable to use a methyl bird methoxy bletilla, a methyl bird ethoxy bletilla, a phenyl bird methoxy bletilla and a phenyl bird ethoxy bletilla, and, even more particularly, the quality of many bores membrane formation business composition which it depends to use a methyl bird methoxy bletilla and a methyl bird ethoxy bletilla more than 70 mol % of all alkyl Arco Kishi bletilla, and can form heat resistance and balanced hardening thing of low dielectric sex is provided. In addition, (A) it is preferable to be

500-100000 with polystyrene conversion weight average molecular weight when it is partial condensate of the compound which an ingredient is shown to in a general formula (1).

[0008]

It is an ingredient (B)

A compound presented in the following general formula (2) can be nominated for the metal chelate which can be used with the present invention.

R3tM (OR4) s-t (2)

(as for R3, as for chelating agent, M, metal atom, R4 show an aryl group of alkyl group of carbon equation 2 to 5 or carbon equation 6 to 20, as for s, atomic value of metal M, t one or more present the number of s.) In R3 of a general formula (2), acetyl acetone, acetoacetic acid ethyl can be nominated for a chelating agent. In R4 of a general formula (2), methyl radical, an ethyl group, a propyl group, butyl are nominated for an alkyl group, preferably it is carbon equation 1 to 5, and these alkyl groups may diverge with form of chain, even more particularly, hydrogen atoms may be substituted fluorine atoms for. Phenyl, naphthyl radical can be nominated for an aryl group in R4 of a general formula (2). As for M of a general formula (2), titanium, zirconium, aluminum, tin, antimony, niobium, Ta, lead are given, but it is preferable for M to be titanium or zirconium among these. The ethoxy thing (アセチルアセトナート) titanium that M is titanium or zirconium (B) trifor an operative example of an ingredient, tri-n- propoxy thing (アセチルアセトナート) titanium, トリイソプロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) titanium, tri-n- butoxy thing (アセチルアセトナート) titanium, tri-sec- butoxy thing (アセチルアセトナート) titanium, tri-tert- butoxy thing (アセチルアセトナート) titanium, diethoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, di-n- propoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) titanium, di-n- butoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, di-sec- butoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, di-tert- butoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, monoethoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, mono-n- propoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, モノイソプロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) titanium, mono-n- butoxy tris (アセチルアセトナート) titanium,

Thing -sec- butoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, thing -tert- butoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, tetrakis (アセチルアセトナート) titanium, triethoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, tri-n- propoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, トリイソプロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) titanium, tri-n- butoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, tri-sec- butoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, tri-tert- butoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, diethoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, di-n- propoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) titanium, di-n- butoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, di-sec- butoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, di-tert- butoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, monoethoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, mono-n- propoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium,

モノイソプロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) titanium, thing -n- butoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, thing -sec- butoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, thing -tert- butoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, tetrakis (エチルアセトアセテート) titanium,

mono(アセチルアセトナート) tris (エチルアセトアセテート) titanium, screw (アセチルアセトナート) screw (エチルアセトアセテート) titanium, tris (アセチルアセトナート) thing (エチルアセトアセテート) titanium, equal の titanium chelate, Triethoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, tri-n-propoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, トリイソプロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) zirconium, tri-n- butoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, tri-sec- butoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, tri-tert- butoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, diethoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, di-n- propoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, ジイソプロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) zirconium, di-n- butoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, di-sec- butoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, di-tert- butoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, monoethoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, mono-n- propoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, モノイソプロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) zirconium, mono-n-butoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium,

Thing -sec- butoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, thing -tert- butoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, tetrakiss (アセチルアセトナート) zirconium, triethoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-n- propoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, トリイソプロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-n- butoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-sec- butoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-tert- butoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, diethoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, di-n- propoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) zirconium, di-n-butoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, di-sec- butoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, di-tert- butoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, monoethoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium,

One kind or two kinds of above such as thing -n- propoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, モノイソプロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) zirconium, thing -n- butoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, thing -sec- butoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, mono-tert-butoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, tetrakiss (エチルアセトアセテート) zirconium, mono(アセチルアセトナート) tris (エチルアセトアセテート) zirconium, screw (アセチルアセトナート) screw (エチルアセトアセテート) zirconium, tris (アセチルアセトナート) thing (エチルアセトアセテート) zirconium, equal の zirconium chelate is given.

[0009]

For metal chelate, a compound of particularly the following structure is preferable.

It is 4-tTi (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) t (CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>) HCO) 4-tTi (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) t (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O) 4-tTi (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) t (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O) 4-tTi (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) t (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (CH<sub>3</sub>) CO) 4-tTi (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) t (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (CH<sub>3</sub>) CO) 4-tTi (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) t (CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>) HCO) 4-tZr (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) t (CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>) HCO) 4-tZr (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) t (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O) 4-tZr (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) t (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O) 4-tZr (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) t (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (CH<sub>3</sub>) CO) 4-tZr (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>) t (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (CH<sub>3</sub>) CO) 4-tZr (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) t (CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>) HCO)

[0010]

In addition, preferably 0.5 - 200mmol depends, and preferably, for hydrolysate of the alkyl Arco



xylan that quantity of use of chelate presented in a general formula (2) is presented in a general formula (1) that is an ingredient (A) and the part condensate 100g (solid body conversion), 0.5 - 300mmol is usually a value in a range of 1 - 100mmol.

[0011]

If quantity of use of metal chelate presented in a general formula (2) is a price in a range of 0.5 - 300mmol, cured coating depthwise becomes uniform, and the reason is because it is low, and a dielectric constant of, in addition, cured coating can be done. In the whole composition for quality of many bores membrane formation of the present invention, it is desirable that there is metal chelate in the (A) ingredient and an ingredient to be described below (C) and a responded state.

[0012]

It is an ingredient (C)

For the acrylic ester which constructs an acrylic system polymer in the present invention and methacrylic acid ester, acrylic acid alkyl ester, alkyl methacrylate ester, acrylic acid Arco Kishi alkyl ester, alkyl methacrylate ester, methacrylic acid Arco Kishi alkyl ester can be given. As acrylic acid alkyl ester, methacrylic acid methoxy methyl, methacrylic acid ethoxy ethyl can be given for acrylic acid methoxy methyl, acrylic acid ethoxy ethyl, methacrylic acid Arco Kishi alkyl ester for methyl methacrylate, methacrylic acid ethyl, methacrylic acid n- propyl, methacrylic acid isopropyl, methacrylic acid n- butyl, methacrylic acid isobutyl, methacrylic acid butyl, methacrylic acid pentyl, alkyl ester of carbon equation 1 to 6s such as methacrylic acid hexyl, acrylic acid Arco Kishi alkyl ester as acrylic acid methyl, acrylic acid ethyl, acrylic acid n- propyl, an acrylic acid isopropyl, acrylic acid n- butyl, acrylic acid isobutyl, acrylic acid pentyl, alkyl ester of carbon equation 1 to 6s such as acrylic acid hexyl, alkyl methacrylate ester. In these, it is preferable to use alkyl methacrylate ester, and it is particularly desirable to use methacrylic acid ethyl, methacrylic acid isobutyl.

[0013]

In the present invention, as for the acrylic system polymer, interpolymerization assumes a monomer having the Arco Kishi Cyril basis to the monomer, and it is preferable to become. Three methacrylic acid - (trimethoxy Cyril) propyl, three methacrylic acid - (triethoxy Cyril) propyl, three methacrylic acid - [bird (methoxy ethoxy) Cyril] propyl, three methacrylic acid - (methyl dimethoxy Cyril) propyl, three methacrylic acid - (methyl diethoxy Cyril) propyl can be nominated for a monomer having the Arco Kishi sill basis. 0.5-10 mol %, is preferable, and a monomer having the Arco Kishi Cyril basis is usually included at the rate of 1-7 mol % by all monomers comprising an acrylic system polymer. As for the acrylic system polymer, interpolymerization less than 40 mol % may do the acrylic ester, methacrylic acid ester and Radhi Cal polymerizable monomers except a monomer having the Arco Kishi Cyril basis in the present invention. For Radhi Cal polymerizable monomers, aromatic compounds such as acrylic acid, unsaturation carboxylic acid such as methacrylic acid, N, N- dimethyl acrylic amide, N, unsaturation amide such as N- dimethyl methacrylamide, unsaturation nitriles such as acrylonitrile, unsaturation ketones such as methyl vinyl ketones, styrene, □ - methyl styrene can be given. In the present invention, preferably

polystyrene conversion number average molecular weight 1000-100000 of an acrylic system polymer are 1000-20000. Quantity of use of an ingredient is 5-100 normal percents by weight as against an ingredient (A) (C). In addition, here, an ingredient converts into the thing which an ingredient completely condensed (A) (A). Use ratio 5 of an ingredient is under percent by weight (C), and an effect to lower a dielectric constant is small, and strength of a machine falls in more than 100 percents by weight. In a composition for quality of many bores membrane formation of the present invention, preferred there being one part of an ingredient or all in a case having the hydrolysis characteristics basis such as the Arco Kishi Cyril bases by the end of a composition in the (A) ingredient and (B) an ingredient or either and a responded state an ingredient (C) (C).

It is an ingredient (D)

According to the present invention, the (A) - (C) ingredient is usually dissolved in an organic solvent, and it is used. An organic solvent of under 250 degrees Celsius is preferable, and, as for the organic solvent used with the present invention, the boiling point gives the combinations that or two kinds are more than one kind alone such as carboxylate ester system solvents such as methanol, ethanol, alcohol such as isopropanol, polyol such as ethylene glycols, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol thing butyl ether, diethylene glycol thing ethyl ether, a diethylene glycol diethyl ether, propylene glycol thing propyl ether, glycols ether solvents such as dipropylene glycol thing ethyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, diethylene glycol thing butyl ether acetate, ethylene glycol diacetate, glycols acetate ether solvents such as propylene glycol methyl ether acetate, N, N dimethyl acetamide, N, a N- dimethylformamide, amide system solvents such as N- methyl -2 - pyrrolidones, acetone, a methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, acetyl acetone, a methyl amyl ketone, ketone system solvents such as cyclohexanone, lactic acid ethyl, a methoxy methyl propionate, an ethoxy ethyl propionate concretely Things are had.

[0014]

In addition, to be able to be superior to application characteristics when propylene glycol methyl ether acetate, a methyl amyl ketone, lactic acid ethyl, a methoxy methyl propionate, an ethoxy ethyl propionate, propylene glycol monoalkyl ether are used in the present invention as a solvent, particularly preferred using these solvents. Quantity of use of an organic solvent of under boiling point 250 degrees Celsius has an ingredient in the range of an ingredient and (C) 0.3-25 double quantity (weight) of quantity of grand total of an ingredient in the present invention (B) (A).

[0015]

In the present invention, a hardening catalyst can be used besides the (A) - (D) ingredient. As a hardening catalyst, it is alkali metal salts such as naphthenic acid, octyl acid, nitrous acid, sulfurous acid, Armin acid, carbonic acid: Alkaline compounds such as sodium hydroxide, a potassium hydroxide, Acid compounds such as an alkyl titanate, phosphoric acid, p- toluene sulfonic acid, phthalic acid, Various denaturation amine used as amine and hardening agents of epoxy resin such as ethylenediamine, 1,6- ヘキシレンジアミン, diethylene triamine, triethylene teth Ramin, tetraethylene pen tamine, a piperidine, piperazine, m- phenylene diamines, p- phenylene diamines, ethanolamine, triethylamine, a N- methylmorpholine, Amino group

component bletilla compounds such as three - Amino propyl bird ethoxy bletillas, three - (two - aminoethyl Amino) propyl trimethoxy bletilla, three - (two - aminoethyl Amino) propyl dimethoxy methyl bletillas, three - anilino propyl trimethoxy bletilla, A carboxylic acid type existence machine tin compound such as  $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ ,  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ ,  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ ,  $Sn(OCOC_8H_{17})_2$ ,  $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)_2$ ,  $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ ,

[0016]

An equal の mercaptide type organotin compound,  $(C_4H_9)_2Sn=S$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn=S$ ,

[0017]

[0018]

An equal の スルフィド type organotin compound,  $(C_4H_9)_2Sn=O$ , oxide type organotin oxides such as  $(C_8H_{17})_2Sn=O$  and organotin compounds such as reaction products with ester compounds such as an ethyl silicate, a maleic acid dimethyl, maleic acid diethyl, phthalic acid dioctyl can be given.

[0019]

A composition for quality of many bores membrane formation of the present invention dissolves a compound presented in the general formula (1), a compound presented in the general formula (2) and an acrylic system polymer in a solvent, it can be produced by what water is added in the solution, and is reacted. Preferred, per basis 1 mol presented in  $R_2O$ - which the compound that quantity of use of water is presented in the general formula (1) has here, 0.3-1.2 mol are 0.3-0.6 mol. If quantity of water to add is a price in a range of 0.3-1.2 mol, there is not the fear that uniformity of coating deteriorates, and the reason is because there is little fear that save stability of a quality of many bores membrane formation business composition falls again. At first a composition of the present invention is applied to a board a composition for quality of many bores membrane formation of the present invention is used, and to form a membrane, coating is formed. A semiconductor, glass, ceramics, metal are nominated for the board which can apply a composition of the present invention here, spin coat, ディッピング, Roller Blade are nominated for an application method. Thickness of coating to form here is usually  $0.2-20\mu m$  in the case of insulating film between the strata. Then, formed coating is heated, but a heating temperature of this time is the boiling point or temperature of under resolution temperature that an ingredient and an ingredient used by need (E) have (C). According to the present invention, (A) it is had to choose an application of heat condition of coating so that an ingredient and (B) a hardening membrane of an ingredient have a pore. Formed coating is heated with temperature less than the boiling point of the (C) ingredient or resolution temperature (A), and, for this application of heat method, an ingredient and (B) an

ingredient are rigidified partly, the boiling point of an above (C) ingredient or temperature of higher than resolution temperature is heated from the last to hardening temperature in an occasion, hardening thing and a method to do of porosity are given. Coating is last, and the boiling point of an ingredient or resolution temperature usually (C) includes a process heated larger than this temperature in what is 250-400 degrees Celsius.

[0020]

In addition, in production method of a membrane of the present invention, a composition for quality of many bores membrane formation is heated in a decompression state, but preferably it is what is heated to in a decompression state of less than or equal to 0.5torr. Because application of heat (reaction) assumes a composition for quality of many bores membrane formation in such a decompression state, influence of oxygen is eliminated, and it depends, and a dielectric constant of a provided membrane can be done with a low value. In addition, a decompression state uses a vacuum oven as an example, and it can be achieved.

[0021]

In addition, in production method of a membrane of the present invention, a composition for quality of many bores membrane formation is heated in inert gases, but nitrogen gas, Ar gas, equal を can be given for this inert gas, but preferably the nitrogen (including nitrogen atmosphere) inside is desirable. In the present invention, it is preferable to use an inert gas so that, for example, the oxygen density becomes a value of less than or equal to 5ppm. As thus described influence of oxygen is eliminated by doing application of heat (reaction) in inert gases, and it depends, and a dielectric constant of a provided membrane can be done with a low value. In other words deterioration by the heat oxidation of the membrane is inhibited by decreasing the neighboring oxygen density at the time of application of heat, it stops, and a dielectric constant of the membrane can be done with a low value. The membrane which a composition of the present invention is heated by means of the process of the present invention, and was provided usually has a pore of less than or equal to 100nm, porosity is 5-70%. In addition, a dielectric constant of a membrane is usually 2.5-1.2. It is preferable, and a membrane of the present invention is suitable for insulating film between the strata of a high integrated circuit as insulating film in particular.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Hereafter, the gestalt of implementation of this invention is explained based on an example. However, the following publications show the example of a mode of this invention generally, there is especially no reason and this invention is not limited by this publication. Moreover, the section in an example and the example of a comparison and % show that it is weight section and weight %, respectively, unless it mentions specially.

[0023] Example 1 of manufacture Composition of an acrylic polymer (1)

Methacrylic-acid isobutyl 18.32g, methacrylic-acid 3-(trimethoxysilyl) propyl 1.68g, azo-isobutyro-dinitrile (azobisisobutironitoriru) 0.33g, 2-mercaptoethanol 0.20g, and 3-methoxymethyl propionate 30g were put into 100ml flask, and it was made to dissolve in it. Heating with a 80-degree C oil bath, after nitrogen gas permuted the inside of a system, when agitated for 7 hours, the viscous polymer solution was obtained. When the average molecular weight of polystyrene conversion was measured by GPC, number average molecular weight was 4830 and weight average molecular weight was 8900.

[0024] Example 2 of manufacture Composition of an acrylic polymer (2)

17.95g [ of ethyl methacrylates ] and methacrylic-acid 3-(trimethoxysilyl) propyl 2.05g, azobisisobutironitoriru0.33g, 2-mercaptoethanol 0.20g, and 3-methoxymethyl propionate 30g were put into 100ml flask, and it was made to dissolve in it. Heating with a 80-degree C oil bath, after nitrogen gas permuted the inside of a system, when agitated for 7 hours, the viscous polymer solution was obtained. When the average molecular weight of polystyrene conversion was measured by GPC, number average molecular weight was 4870 and weight average molecular weight was 8880.

[0025] Example 3 of manufacture Composition of an acrylic polymer (3)

Methacrylic-acid isobutyl 19.0g, methacrylic-acid 3-(trimethoxysilyl) propyl 1.0g, azobisisobutironitoriru0.33g, 2-mercaptoethanol 0.20g, and propylene glycol monopropyl ether 30g were put into 100ml flask, and it was made to dissolve in it. Heating with a 80-degree C oil bath, after nitrogen gas permuted the inside of a system, when agitated for 7 hours, the viscous polymer solution was obtained. When the average molecular weight of polystyrene conversion was measured by GPC, number average molecular weight was 5450 and weight average molecular weight was 10140.

[0026] 1.95g of 1/2 (mole ratio) mixture of 16.65g [ of acrylic polymer solutions obtained in the example 1 of example 1 manufacture ] (solid content content of 6.66g) and methyl trimetoxysilane 20.30g, and a tetraisopropoxy titanium/ethyl acetoacetate was dissolved in 3-methoxymethyl propionate 55.3g. At the inside which has heated and agitated this solution at 60 degrees C by the water bath, 4.05g of water and the mixture of 18.45g of gamma-butyrolactone were dropped over 1 hour, and churning was continued after that for further 1 hour. The obtained solution was applied with the spin coat on the glass substrate with ITO, and after drying at 200 degrees C by 80 degrees C with a hot plate for 5 minutes for 5 minutes, when it calcinated at 450 degrees C under the vacuum for 1 hour, the transparent paint film was obtained.

[0027] In example 2 example 1, it reacted like the example 1 except having used 16.65g (solid content content of 6.66g) of acrylic polymer solutions obtained in the example 2 of manufacture

instead of the acrylic polymer solution obtained in the example 1 of manufacture. The obtained solution was applied with the spin coat on the glass substrate with ITO, and after drying at 200 degrees C by 80 degrees C with a hot plate for 5 minutes for 5 minutes, when it calcinated at 450 degrees C under the vacuum for 1 hour, the transparent paint film was obtained.

[0028] 0.34g of 1/2 (mole ratio) mixture of 16.65g [ of acrylic polymer solutions obtained in the example 3 of example 3 manufacture ] (solid content content of 6.66g) and methyl trimetoxysilane 17.25g, tetramethoxy silane 3.80g, and a tetraisopropoxy titanium/ethyl acetoacetate was dissolved in 1-propoxy-2-propanol 47.7g. After 4.32g of water and 1-propoxy-2-propanol 21.6g mixture were dropped over 1 hour at the inside which has heated and agitated this solution at 60 degrees C by the water bath, churning was continued for 4 hours. Then, acetylacetone 5.0g was added and it agitated for 30 more minutes. Next, the methanol which condensed by the rotary evaporator (for 10mmHg and 10 minutes), and was generated at the reaction was removed heating by 40-degree C water bath, and 5.63g of weight decrements at the time of concentration was compensated with the propylene glycol monopropyl ether. The obtained solution was applied with the spin coat on the glass substrate with ITO, and after drying at 200 degrees C by 80 degrees C with a hot plate for 5 minutes for 5 minutes, when it calcinated at 425 degrees C under the vacuum for 1 hour, the transparent paint film was obtained.

[0029] (Assessment of the constituent for porous membrane formation)

1. the appearance of homogeneous profit \*\*\*\*\* of a paint film was observed visually, and the surface roughness (Ra) of the paint film concerned was further measured using the sensing-pin type surface roughness meter (the product made from Japanese Vacuum technology, Dektak3030). And from the result of the appearance of a paint film, and the obtained surface roughness (Ra), it is the following criteria, with the homogeneity of a paint film was evaluated. An assessment result is shown in a table 1.

O: an exterior, crawling, and unevenness -- there is nothing -- and the value of surface roughness (Ra) -- less than 200A.

\*\* : There is neither an exterior, crawling nor unevenness, and the value of surface roughness (Ra) is 200A or more.

x: There are an exterior, crawling, and unevenness.

2. dielectric constant profit \*\*\*\*\* -- receiving -- a frequency with a frequency of 100kHz -- with, the dielectric constant of the paint film concerned was measured using YOKOGAWA, the HPby Hewlett Packard Co.16451B electrode, and the HP4284A precision LCR meter. A result is shown in a table 1.

3. It asked for the voidage void content from the formula of the consistency comparison with the paint film which carried out coating to the hole formation agent non-added silicon wafer to a degree.

Void content (%) =  $100 \times \{1 - (\text{consistency of the consistency} / \text{hole formation agent non-added paint film of a hole formation paint film})\}$ .

In addition, the film which obtained like the example the film obtained by this example for the (C) component in this example except not adding with the hole formation material non-added paint film is indicated to be a hole formation paint film.

[0030]

[A table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
塗膜の均一性	○	○	○
誘電率	9.6	2.01	1.99
空隙率 (%)	15	16	11

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] The film which hardens the constituent of this invention and is obtained is excellent in the homogeneity of a paint film, and a dielectric constant property.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38509

(P2000-38509A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y
C 0 8 J 9/26	1 0 2	C 0 8 J 9/26	1 0 2
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-748

(22) 出願日 平成11年1月5日 (1999.1.5)

(31) 優先権主張番号 特願平10-135783

(32) 優先日 平成10年5月18日 (1998.5.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号(72) 発明者 高橋 昌之  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内(72) 発明者 黒澤 孝彦  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内(72) 発明者 後藤 幸平  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(54) 【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、該組成物の製造方法、膜の形成方法および多孔質膜

(57) 【要約】

【目的】 誘電率特性、密着性、塗膜の均一性等に優れた多孔質膜を形成するための組成物ならびに該組成物を硬化して得られる多孔質膜の製造方法を得る。

【構成】 (A) 下記一般式 (1) で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方

(R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、nは0～2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルまたはいずれか一方を含むモノマーを重合してなる重合体を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



( $R^1$  および  $R^2$  は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、 $n$ は0~2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルまたはいずれか一方を含むモノマーを重合してなる重合体を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【請求項2】 (C) 成分である重合体がアルコキシシリル基を有することを特徴とする請求項1記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項3】 アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルまたはいずれか一方を含むモノマーを重合してなり、かつアルコキシシリル基を有する重合体の存在下で、下記一般式(1)で表される化合物、



( $R^1$  および  $R^2$  は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、 $n$ は0~2の整数を表す。)ならびに金属キレート化合物を反応させることを特徴とする多孔質膜形成用組成物の製造方法。

【請求項4】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする多孔質膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1記載の組成物を硬化してなる多孔質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、誘電率特性、密着性、塗膜の均一性等に優れた多孔質膜形成用組成物ならびに該組成物を硬化して得られる多孔質膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子等における層間絶縁膜として、CVD法等の真空プロセスで以て形成されたシリカ( $SiO_2$ )膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきた。また半導体素子等の高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子等のさらなる高集積化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率の層間絶縁膜材料が求められるようになってきた。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報に

は、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。かかる塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の有機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不十分であった。

【0004】本発明は、誘電率特性を改善し、下地に対する密着性等のバランスに優れた多硬質膜形成用組成物、該組成物を用いた多孔質膜の形成方法および多孔質膜を提供することを目的とする。以下、本発明を詳細に説明する。

【0005】本発明は、

(A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



( $R^1$  および  $R^2$  は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、 $n$ は0~2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルまたはいずれか一方を含むモノマーを重合してなる重合体(以下、「アクリル系重合体」という)を含むことを特徴とする多孔質膜形成用組成物、該組成物の製造方法、該組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする膜の製造方法、ならびに該製造方法により得られる多孔質膜を提供するものである。

【0006】(A) 成分

上記一般式(1)において1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において $n$ が1または2のものを使用することが好ましい。一般式(1)で表されるアルキルアルコキシシリランの具体例としては、メチルトリメトキシシリラン、メチルトリエトキシシリラン、メチルトリー $n$ -プロポキシシリラン、メチルトリイソプロポキシシリラン、メチルトリー $n$ -ブトキシシリラン、メチルトリー $sec$ -ブトキシシリラン、メチルトリー $tert$ -ブトキシシリラン、メチルトリフェノキシシリラン、エチルトリメトキシシリラン、エチルトリエ

トキシシラン、エチルトリー-n-プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリー-n-ブトキシシラン、エチルドリー-sec-ブトキシシラン、エチルトリー-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリー-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリー-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリー-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリー-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリー-n-プロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリー-n-ブトキシシラン、イソプロピルトリー-sec-ブトキシシラン、イソプロピルトリー-tert-ブトキシシラン、イソプロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリー-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリイソプロポキシシラン、n-ブチルトリー-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリー-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリー-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリー-n-プロポキシシラン、sec-ブチルトリイソプロポキシシラン、sec-ブチルトリー-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリー-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリー-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリー-n-プロポキシシラン、tert-ブチルトリイソプロポキシシラン、tert-ブチルトリー-n-ブトキシシラン、tert-ブチルトリー-sec-ブトキシシラン、tert-ブチルトリー-tert-ブトキシシラン、tert-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリー-n-プロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリー-n-ブトキシシラン、フェニルトリー-sec-ブトキシシラン、フェニルトリー-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジー-n-プロポキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジー-n-ブトキシシラン、ジメチルジー-sec-ブトキシシラン、ジメチルジー-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジー-n-プロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジー-n-ブトキシシラン、ジエチルジー-sec-ブトキシシラン、ジエチルジー-tert-ブトキシシラン、ジエチ

ルジフェノキシシラン、ジー-n-プロピルジメトキシシラン、ジー-n-プロピルジエトキシシラン、ジー-n-プロピルジー-n-プロポキシシラン、ジー-n-プロピルジイソプロポキシシラン、ジー-n-プロピルジー-n-ブトキシシラン、ジー-n-プロピルジー-sec-ブトキシシラン、ジー-n-プロピルジー-tert-ブトキシシラン、ジー-n-プロピルジフェノキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジー-n-プロポキシシラン、ジイソプロピルジイソプロポキシシラン、ジイソプロピルジー-n-ブトキシシラン、ジイソプロピルジー-sec-ブトキシシラン、ジイソプロピルジー-tert-ブトキシシラン、ジイソプロピルジフェノキシシラン、ジー-n-ブチルジメトキシシラン、ジー-n-ブチルジエトキシシラン、ジー-n-ブチルジー-n-プロポキシシラン、ジー-n-ブチルジイソプロポキシシラン、ジー-n-ブチルジー-n-ブトキシシラン、ジー-n-ブチルジー-sec-ブトキシシラン、ジー-n-ブチルジー-tert-ブトキシシラン、ジー-n-ブチルジフェノキシシラン、ジー-sec-ブチルジメトキシシラン、ジー-sec-ブチルジエトキシシラン、ジー-sec-ブチルジー-n-プロポキシシラン、ジー-sec-ブチルジイソプロポキシシラン、ジー-sec-ブチルジー-n-ブトキシシラン、ジー-sec-ブチルジー-sec-ブトキシシラン、ジー-sec-ブチルジー-tert-ブトキシシラン、ジー-sec-ブチルジフェノキシシラン、ジー-tert-ブチルジメトキシシラン、ジー-tert-ブチルジエトキシシラン、ジー-tert-ブチルジー-n-プロポキシシラン、ジー-tert-ブチルジイソプロポキシシラン、ジー-tert-ブチルジー-n-ブトキシシラン、ジー-tert-ブチルジー-sec-ブトキシシラン、ジー-tert-ブチルジー-tert-ブトキシシラン、ジー-tert-ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジー-n-プロポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジー-n-ブトキシシラン、ジフェニルジー-sec-ブトキシシラン、ジフェニルジー-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等の1種または2種以上が挙げられる。

【0007】本発明の膜形成用組成物において、上記一般式(1)で表される化合物のうち、n=1のアルキルトリアルコキシシランを使用することが特に好ましく、さらに、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニル

トリエトキシシランを使用することが好ましく、さらに、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランを全アルキルアルコキシシランの70mol%以上使用することが、より耐熱性と低誘電性のバランスがとれた硬化物を形成することができる多孔質膜形成用組成物が得られる点で好ましい。また、(A)成分が一般式(1)で表される化合物の部分縮合物である場合には、ポリスチレン換算重量平均分子量で500~100000であることが好ましい。

#### 【0008】(B)成分

本発明で使用するのことができる金属キレート化合物としては、下記一般式(2)で表される化合物を挙げることができる。



( $R^3$ はキレート剤、Mは金属原子、 $R^4$ は炭素数2~5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、sは金属Mの原子価、tは1~sの数を表す。)一般式(2)の $R^3$ において、キレート剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどを挙げることができる。一般式(2)の $R^4$ において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式

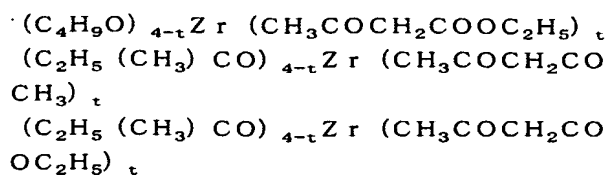
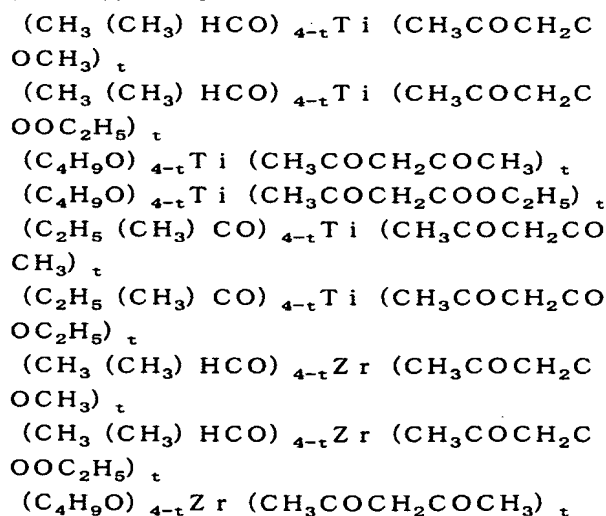
(2)の $R^4$ においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。一般式(2)のMはチタン、ジルコニウム、アルミニウム、スズ、アンチモン、ニオブ、タンタル、鉛などが挙げられるが、これらのうちMはチタンまたはジルコニウムであることが好ましい。Mがチタンまたはジルコニウムである

(B)成分の具体例としては、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリイソプロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノイソプロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-

tert-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリイソプロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-tert-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジイソプロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-tert-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノイソプロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-tert-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-tert-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-tert-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニ-

ウム、モノ-*tert*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*tert*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*tert*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*tert*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物等の1種または2種以上が挙げられる。

【0009】金属キレートとしては、特に下記の構造の化合物が好ましい。



【0010】また、一般式(2)で表されるキレート化合物の使用量は、(A)成分である一般式(1)で表されるアルキルアルコキシランの加水分解物および/またはその部分縮合物100g(固形物換算)に対して、通常、0.5~300mmol、好ましくは、0.5~200mmol、より好ましくは1~100mmolの範囲内の値である。

【0011】一般式(2)で表される金属キレート化合物の使用量が0.5~300mmolの範囲内の値であれば、硬化後の塗膜厚さが均一となり、また、硬化後の塗膜の誘電率を低くすることができるためである。本発明の多孔質膜形成用組成物中において、金属キレート化合物は前記(A)成分および後述する(C)成分と反応した状態で存在することが好ましい。

#### 【0012】(C)成分

本発明においてアクリル系重合体を構成するアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルなどを挙げることができる。アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシルなどの炭素数1~6のアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシルなどの炭素数1~6のアルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシエチルなどを挙げることができる。これらの中でも、メタクリル酸アルキルエステルを使用することが好ましく、特にメタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチルなどを使用することが好ましい。

【0013】本発明において、アクリル系重合体は上記モノマーにアルコキシシリル基を有するモノマーを共重合してなることが好ましい。アルコキシシリル基を有するモノマーとしては、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-[トリ(メトキシエト

キシ) シリル] プロピル、メタクリル酸 3- (メチルジメトキシシリル) プロピル、メタクリル酸 3- (メチルジエトキシシリル) プロピルなどを挙げることができる。アルコキシシリル基を有するモノマーはアクリル系重合体を構成する全モノマーに通常、0.5~10モル%、好ましくは1~7モル%の割合で含まれる。本発明においてアクリル系重合体は、上記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびアルコキシシリル基を有するモノマー以外のラジカル重合性モノマーを40モル%以下共重合していてもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げることができる。本発明において、アクリル系重合体のポリスチレン換算数平均分子量は1000~100000、好ましくは1000~20,000である。(C)成分の使用量は、(A)成分に対して通常5~100重量%である。なおここで、(A)成分は(A)成分が完全に縮合したものに換算する。(C)成分の使用割合が5重量%未満では、誘電率を下げる効果は小さく、100重量%以上では機械的強度が低下する。本発明の多孔質膜形成用組成物において、(C)成分が前記アルコキシシリル基などの加水分解性基を有する場合には、(C)成分の一部または全部が前記(A)成分および(B)成分もしくはいずれか一方と反応した状態で組成物中に存在することが好ましい。

#### (D) 成分

本発明では、通常上記(A)~(C)成分を有機溶媒に溶解して使用する。本発明で使用する有機溶媒は、沸点が250℃未満の有機溶媒が好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、エチレングリコール等の多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテートエーテル溶媒、N, Nジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチ

ルプロピオネート等のカルボン酸エステル系溶媒等の1種単独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0014】また、本発明において、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メチルアミルケトン、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、プロピレングリコールモノアルキルエーテルを溶媒として用いると、塗布性に優れるため、これらの溶媒を使用することが特に好ましい。本発明において沸点250℃未満の有機溶媒の使用量は、

(A)成分、(B)成分および(C)成分の総和量の0.3~25倍量(重量)の範囲である。

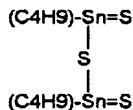
【0015】本発明においては、上記(A)~(D)成分以外に硬化触媒を使用することもできる。硬化触媒としては、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸等のアルカリ金属塩：水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、りん酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物；エチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類や、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン類；3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化合物； $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ 、 $Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 等のカルボン酸型有機スズ化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、

【0016】



等のメルカプタド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=S$ 、

【0017】



【0018】等のスルフィド型有機錫化合物； $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}=\text{O}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}=\text{O}$ 等の酸化物型有機錫酸化物と、エチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機錫化合物等を挙げることができる。

【0019】本発明の多孔質膜形成用組成物は、前記一般式(1)で表される化合物、前記一般式(2)で表される化合物およびアクリル系重合体を溶剤に溶解し、その溶液に水を添加して反応させることにより製造することができる。ここで、水の使用量は上記一般式(1)で表される化合物が有する $\text{R}^2\text{O}$ で表される基1モル当たり、0.3～1.2モル、好ましく、0.3～0.6モルである。添加する水の量が0.3～1.2モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下するおそれがなく、また、多孔質膜形成用組成物の保存安定性が低下するおそれも少ないためである。本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としてはスピスコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常0.2～20 $\mu\text{m}$ である。ついで、形成された塗膜を加熱するが、このときの加熱温度は

(C)成分および必要により使用される(E)成分が有する沸点または分解温度未満の温度である。本発明では、(A)成分および(B)成分の硬化膜が細孔を有するように塗膜の加熱条件を選定する必要がある。この加熱方法としては、形成した塗膜を前記(C)成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱して(A)成分および(B)成分を一部硬化させ、ついで前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、多孔性の硬化物とする方法などが挙げられる。通常、(C)成分の沸点または分解温度は250～400 $^{\circ}\text{C}$ であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。

【0020】また、本発明の膜の製造方法において、多孔質膜形成用組成物を減圧状態で加熱するが、好ましくは0.5torr以下の減圧状態で加熱することである。このような減圧状態で多孔質膜形成用組成物を加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。なお、減圧状態は、一例として真空オープンを用いて達成することができる。

【0021】また、本発明の膜の製造方法において、多孔質膜形成用組成物を不活性ガス中で加熱するが、この

不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス、などを挙げることができるが、好ましくは窒素(窒素雰囲気を含む)中が好ましい。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば5ppm以下の値となるように使用することが好ましい。このように不活性ガス中で加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。すなわち、加熱時における周囲の酸素濃度を低下させることにより、当該膜の熱酸化による劣化が抑制され、当該膜の誘電率をより低い値とすることができる。本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、通常100nm以下の細孔を有し、空隙率は5～70%である。また膜の誘電率は、通常、2.5～1.2である。本発明の膜は、絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

#### 【0022】

【実施例】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。但し、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0023】製造例1 アクリル系重合体の合成(1) 100mlフラスコにメタクリル酸イソブチル18.32g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル1.68g、アゾイソブチロニトリル(AIBN)0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート30gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80 $^{\circ}\text{C}$ のオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が4830、重量平均分子量が8900であった。

【0024】製造例2 アクリル系重合体の合成(2) 100mlフラスコにメタクリル酸エチル17.95g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル2.05g、AIBN0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよび3-メトキシメチルプロピオネート30gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80 $^{\circ}\text{C}$ のオイルバスで加熱しながら、7時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が4870、重量平均分子量が8880であった。

【0025】製造例3 アクリル系重合体の合成(3) 100mlフラスコにメタクリル酸イソブチル19.0g、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル1.0g、AIBN0.33g、2-メルカプトエタノール0.20gおよびプロピレングリコールモノプロピルエーテル30gを入れ溶解させた。系内を窒素ガスで置換したのち、80 $^{\circ}\text{C}$ のオイルバスで加熱しながら、7

時間攪拌すると粘稠なポリマー溶液が得られた。GPCでポリスチレン換算の平均分子量を測定すると、数平均分子量が5450、重量平均分子量が10140であった。

#### 【0026】実施例1

製造例1で得たアクリル系重合体溶液16.65g(固形分含量6.66g)、メチルトリメトキシシラン20.30g、テトライソプロポキシチタン/アセト酢酸エチルの1/2(モル比)混合物1.95gを3-メトキシメチルプロピオネート55.3gに溶解させた。この溶液を水浴で60℃に加熱し攪拌している中へ、水4.05gとγ-ブチロラクトン18.45gの混合物を1時間かけて滴下し、その後さらに1時間攪拌を続けた。得られた溶液をITO付きガラス基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレートにより80℃で5分、200℃で5分乾燥したのち真空下450℃で1時間焼成すると透明な塗膜が得られた。

#### 【0027】実施例2

実施例1において、製造例1で得られたアクリル系重合体溶液の代りに製造例2で得られたアクリル系重合体溶液16.65g(固形分含量6.66g)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行なった。得られた溶液をITO付きガラス基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレートにより80℃で5分、200℃で5分乾燥したのち真空下450℃で1時間焼成すると透明な塗膜が得られた。

#### 【0028】実施例3

製造例3で得られたアクリル系重合体溶液16.65g(固形分含量6.66g)、メチルトリメトキシシラン17.25g、テトラメトキシシラン3.80g、テトライソプロポキシチタン/アセト酢酸エチルの1/2(モル比)混合物0.34gを1-プロポキシ-2-プロパノール47.7gに溶解させた。この溶液を水浴で60℃に加熱し攪拌している中へ、水4.32gと1-プロポキシ-2-プロパノール21.6gの混合物を1時間かけて滴下したのち4時間攪拌を続けた。その後、アセチルアセトン5.0gを加えてさらに30分間攪拌

した。次に40℃の水浴で加熱しながらロータリーエバポレーターで濃縮(10mmHg、10分間)して反応で発生したメタノールを除去し、濃縮時の重量減少分5.63gはプロピレングリコールモノプロピルエーテルで補った。得られた溶液をITO付きガラス基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレートにより80℃で5分、200℃で5分乾燥したのち真空下425℃で1時間焼成すると透明な塗膜が得られた。

#### 【0029】(多孔質膜形成用組成物の評価)

##### 1. 塗膜の均一性

得られた膜の外観を目視にて観察し、さらに、触針式表面粗さ計(日本真空技術(株)製、Dektak3030)を用いて、当該塗膜の表面粗さ(Ra)を測定した。そして、塗膜の外観および得られた表面粗さ(Ra)の結果から塗膜の均一性を、以下の基準で以て評価した。評価結果を表1に示す。

○: 外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ(Ra)の値が200オングストローム未満。

△: 外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ(Ra)の値が200オングストローム以上。

×: 外観上、はじきやむらがある。

##### 2. 誘電率

得られた膜に対して、周波数100kHzの周波数で以て、横河・ヒューレットパッカード(株)製HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いて当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

##### 3. 空隙率

空隙率は空隙形成剤未添加のシリコンウエハーに塗工した塗膜との密度比較から次の計算式から求めた。

空隙率(%) =  $100 \times \{1 - (\text{空隙形成塗膜の密度} / \text{空隙形成剤未添加塗膜の密度})\}$ 。

なお、空隙形成塗膜とは本実施例で得られた膜を、空隙形成材未添加塗膜とは本実施例において(C)成分を添加しない以外は実施例と同様にして得た膜を示す。

#### 【0030】

##### 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3
塗膜の均一性	○	○	○
誘電率	96	2.01	1.99
空隙率(%)	15	16	11

#### 【0031】

【発明の効果】本発明の組成物を硬化して得られる膜

は、塗膜の均一性、誘電率特性に優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C O 9 D 7/12

C O 9 D 7/12

Z

133/06

133/06

183/04

183/04